This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-333456

(43) Date of publication of application: 17.12.1996

(51)Int.CI.

CO8G 77/08

CO8K 5/54

CO8L 83/06

(21)Application number : 08-065688

(71)Applicant : GENERAL ELECTRIC CO (GE)

(22)Date of filing:

22.03.1996

(72)Inventor: LUCAS GARY M

(30)Priority

Priority number: 95 414895

Priority date: 31.03.1995

Priority country: US

(54) ONE-COMPONENT ALKOXY CURING RTV SILICONE SEALANT COMPOSITION HAVING EXTENDED TOOLING TIME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a catalyst to give a colorless alkoxy curing RTV silicone compsn. with a long tooling time, a prompt realization of elastomeric property and an excellent adhesion without a primer, by using a specific compd.

SOLUTION: Used is a catalyst composed of the formula: (C4H9)2Sn (O2CCH3) (O2C(CH2)10CH3) for use in condensation-curing of a room temperature vulcanizing alkoxy curing silicone compsn. This catalyst is obtd. by heating and blending approximately equimolar amts. of dibutyl tin diacetate and dibutyl tin dilaurate. The subject compsn. is obtd. using this catalyst and by formulating 100 pts.wt. of a polyalkoxy-terminated polyorganosiloxane having formula I (wherein R and R2 are each a hydrocarbon; and R1 is alkyl or the like), 2-5 pts.wt. of a fumed silica or a thermally decomposed silica for reinforcement, 0.5-8 pts.wt. of a disilazane or polysilazane hydroxy scavenger for stabilization, 0.10-1 pts.wt. of an epoxysilane adhesion promoter having formula II (wherein R10-R13 are each a hydrocarbon; and R14 is H or the like), and optionally a processing adjuvant, a cross-linking agent, etc.

Π

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(II)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-333456

(43)公開日 平成8年(1996)12月17日

(51) [nt.Cl. 6	識別記号 庁内整理番号	FI 技術表示箇所	ſī
C08G 77/08	NUD	C08G 77/08 NUD	
CO8K 5/54		C08K 5/54	
CO8L 83/06	LRU	C08L 83/06 LRU	
		審査請求 未請求 請求項の数11 〇L (全12頁)
(21)出願番号	特願平8-65688	(71)出願人 390041542	
		ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ	
(22)出願日	平成8年(1996)3月22日	GENERAL ELECTRIC CO)
		MPANY	
(31)優先権主張番号	08/414895	アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ	5
(32)優先日	1995年3月31日	クタデイ、リバーロード、1番	
(33)優先権主張国	米国 (US)	(72)発明者 ゲイリー・モーガン・ルーカス	
	•	アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スコラ	=
		ィア、セイント・アンソニー・レーン、2	2
		1 番	
		(74)代理人 弁理士 生沼 徳二	

(54)【発明の名称】延長された工作時間をもつ一液型アルコキシ硬化性RTVシリコーンシーラント組成物

(57)【要約】

【課題】 従来単一のアルキル錫ジカルボキシレート化合物を縮合硬化触媒として使用することによっては、長い工作時間、速やかな性質の発現、強靱なエラストマー特性、プライマーなしでのすぐれた接着性及び半透明無色の外観を同時に達成することは不可能であった。

【解決手段】 (C. H,), Sn(O, CCH,) (O, C(H,), CH,) を含有する又はほぼ等モル最のジブチル錫ジアセテート及びジブチル錫ジラウレートの混合物又はこれらの混合物を含有する二成分触媒系によって硬化され、それによって硬化性能に有害な影響を与えることなしに工作時間を延長された室温硬化性アルコキシ硬化性シリコーン組成物が提供される。

ジラウレートがほぼ等モル量で存在する請求項2記載の

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルコキシ硬化性室温硬化性シリコーン 組成物の縮合硬化用の(C、H,),Sn(O,CCH ;) (O, C (CH,), CH,) からなる触媒。

【請求項2】 アルコキシ硬化性室温硬化性シリコーン 組成物の縮合硬化用のジブチル錫ジアセテート及びジブ チル錫ジラウレートの混合物からなる二成分触媒系。

【請求項3】 ジブチル錫ジアセテート及びジブチル錫

(式中、各R及びR'は独立的に炭素数1-15個の一 価炭化水素基であり、R' はアルキル基、アルキルエー テル基、アルキルケトン基及びアルキルシアノ基からな る群から選んだ炭素数1-8個の一価有機基又は炭素数 7-13個のアラルキル基のいずれかであり、nは約5 0ないし約2500の範囲の整数であり、そしてaは0 又は1である)をもつポリアルコキシ末端ポリジオルガ ノシロキサン100重量部:

(b) 重合体(a) 100重量部当たり約5ないし約2

$$(R^{10}O)_{3-b}$$
 — S_i — $R^{12}OR^{13}$ — CH — CH

2 በ

(式中、R'®及びR''は炭素数1-8個の一価炭化水素 基であり、R''及びR''は炭素数2-12個の二価炭化 水素基であり、R''は水素及び炭素数1-8個の一価炭 化水素基からなる群から選んだ原子又は基、好ましくは 30 水素であり、そして b は 1 - 3 である) をもつエポキシ シラン接着促進剤;

(j) ジプチル錫ジアセテート及びジブチル錫ジラウレ ートのほぼ等モル量の混合物からなる二成分縮合硬化型 触媒系(たゞし該ジブチル錫ジアセテート及びジブチル 錫ジラウレートは、組成物中に存在するジブチル錫ジア セテート対ジプチル錫ジラウレートのモル比が1又はそ れ以下である条件で重合体(a) 100重量部当たりそ れぞれ約0.12ないし約0.23重量部及び約0.2 6ないし約0.75重量部の範囲の量で存在するものと 40 する)を含有してなる室温硬化性アルコキシ硬化性シリ コーン組成物。

【請求項6】 さらに、式:

$$R^4$$
, | (R³ O) _{a-1} -Si-R⁶ CN

(式中、各R'及びR'は独立的に炭素数1-18個の 一価炭化水素基であり、R¹ は炭素数2-12個の二価 炭化水素基であり、そしてtは0-3の範囲である)を もつシアノ官能性ポリアルコキシシラン加工助剤を重合 触媒系。 【請求項4】 さらに(C, H,), Sn (O, CCH

i) (O, C (CH,), CH,)からなる請求項3記 載の触媒系。

【請求項5】 つぎの成分:

(a) 次式:

5 重量部の補強用ヒュームドシリカ又は熱分解法シリカ 充填剤;

(g) 重合体(a) 100重量部当たり約0.5ないし 約8.0重量部の安定化用ジシラザン又はポリシラザン ヒドロキシ掃去剤;

(h) 重合体(a) 100重量部当たり約0.10ない し約1.0重量部の式:

【化1】

体(a)100重量部当たり0重量部よりも僅かに多い 量ないし約2重量部までの量で含有し、それによって組 成物の押出速度及びチキソトロピーを改善してなる請求 項5記載の組成物。

【請求項7】 さらに、25℃で10-5,000セン チポイズの粘度をもちかつ末端停止基の有機基が1ない し約8個の炭素原子をもつ一価炭化水素基であるトリオ ルガノシリル末端ジオルガノポリシロキサンを重合体

(a) 100重量部当たり0重量部よりも僅かに多い量 ないし約50重量部までの量で含有し、それによって組 成物を可塑化してなる請求項5記載の組成物。

【請求項8】 さらに、つぎの単位:

(i) モノオルガノシロキシ単位約1ないし約80モル %:

(ii) トリオルガノシロキシ単位約0.55ないし約5 0 モル%:

(iii) ジオルガノシロキシ単位約1ないし約80モル %;及び

(iv) シロキシ単位 0 ないし約 2 5 モル%; から本質的 になりそのオルガノ基が1-10個の炭素原子をもつ一 価炭化水素基であるMDTシラノール油を重合体 (a) 100重量部当たり0重量部よりも僅かに多い量ないし 約25 重量部までの量で含有してなる請求項5記載の組 成物。

50

【請求項9】 さらに、式: $(R'O) \cdot - SiR'$

(式中、R' はアルキル基、アルキルエーテル基、アル キルケトン基及びアルキルシアノ基からなる群から選ん だ炭素数1-8個の一価有機基又は炭素数7-13個の アラルキル基のいずれかであり、R' は炭素数1-15 個の一価炭化水素基であり、そして a は 0 又は 1 であ

$$(R^{10}O)_{3-6} - S_{i} - R^{12}OR^{13} - CH - CH$$

20

30

(式中、R''及びR''は炭素数1-8個の一価炭化水素 基であり、R''及びR''は炭素数2-12個の二価炭化 水素基であり、R''は水素及び炭素数1-8個の一価炭 化水素基からなる群から選んだ原子又は基であり、そし てりは1-3である)をもつエポキシシラン接着促進剤 を重合体(a)100重量部当たり約0.10ないし約 1. 0重量部の量で含有してなる請求項5記載の組成

【請求項11】 さらに、式:

(C, N, O,) G,

[式中、置換基Gはそれぞれイソシアヌレート核の窒素 原子に結合されておりそしてGは式:

$$(R^{15}O)_{3-1} - S I - R^{17} - R^{16}$$

(式中、R'5は炭素数1-8個の一価炭化水素基又はシ アノアルキル基であり、R¹は炭素数1-8個の一価炭 化水素基又はシアノアルキル基であり、そして R'' はア ルキレン、アルキレンアリーレン、シクロアルキレン、 ハロゲン化アルキレン、ハロゲン化アルキレンアリーレ ン及びハロゲン化シクロアルキレン基からなる群から選 んだ二価炭化水素基であり、そして u は 0 - 3 である) をもつ]をもつポリアルコキシシリルアルキルイソシア ヌレートを重合体(a)100重量部当たり0重量部よ りも僅かに多い量ないし約3.0重量部の量で含有して なる請求項5記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は延長された工作時間(工 具による仕上げ作業時間)をもつ一液型アルコキシ硬化 性室温硬化性シリコーンシーラント組成物に関するもの

[0002]

【従来の技術】工作時間は室温硬化性シリコーンシーラ ントの表面硬化時間の尺度である。これはコーキングガ ンからシーラント組成物が最初に大気湿分に暴露するよ る)をもつポリアルコキシシラン架橋剤を重合体 (a) 100重量部当たり0重量部よりも僅かに多い量ないし 約5重量部までの量で含有してなる請求項5記載の組成

【請求項10】 さらに、式: 【化2】

ーラントの薄い表皮が生じた時点までを測定するもので ある。表皮が生じた後にシーラントを加工処理するとシ ーラントにまだらで粗雑なそして通常は許容し得ない外 観を与える。約5分以下の工作時間をもつシーラントは 短いピード長を用いて短時間で施用しなければならずか つほとんどただちに加工処理又は平滑化処理しなければ ならない。約10分又はそれ以上の延長された工作時間 をもつシーラントは使用者に長いビード長を適用せしめ 得るという利点を与える。こゝで長いビード長とは、使 用者がたとえば窓又はドアの周囲のジョイントを完全に 封止し得るような完全な又は長いビード長を使用するこ とができ、しかもなおこのシーラントビードを工作する に十分な時間をもち、それによってシーラントに平滑な 審美的に満足な表面を付与するものである。

【0003】アルコキシ硬化性RTVシリコーンゴム組 成物用の縮合触媒として種々の金属キレートを使用し得 ることは周知である。Beersの米国特許第4,10 0,129号明細書にはシラノール末端重合体、ポリア ルコキシシラン架橋剤、及びチタンキレート縮合硬化触 媒を含有する基剤系が開示されている。かゝる組成物は 強物なエラストマー特性及びプライマーなしにすぐれた 接着性を示すとともに長い工作時間又は作業時間をもつ という利点を有する。しかしながら、これらの組成物は 比較的硬化に時間がかゝりかつ縮合硬化用の触媒として 黄色のチタン化合物が存在するために無色又は半透明の 外観を与えることはできない。したがって、この型の組 成物にはチタン触媒によって付与される望ましくない着 色を隠蔽するために着色剤、顔料及び不透明な充填剤の 使用が必要である。

【0004】Wengrovius及びLucasの米 国特許第5、166、296号明細書にはアルコキシ硬 化性RTVシリコーンゴム及びエラストマー用の縮合硬 化触媒としてジブチル錫ジケトネート錯体を使用するこ とが開示されている。ジケトネート基として好ましいジ ケトンは2, 4-ペンタンジオン又はアセチルアセトン (Acacとも呼ばれている)である。ジブチル錫アセ うに押出された時点から硬化されたRTVシリコーンシ 50 チルアセトネート触媒を使用するアルコキシ硬化性RT

Vシリコーン組成物は一般に10分又はそれ以上の工作時間をもち、しかも良好な接着性をもつ強靱なエラストマー状シーラント組成物を提供する。

【0005】RTVシリコーンゴム組成物中に縮合硬化 触媒としてジケトネート錯体を使用する場合には、ごく 最近になって認識されたことであるが、人間の健康に対 する有害性に関する新たな問題を提起する。米国環境保 護局は最近2, 4-ペンタンジオンを包含する"Sig nificant New Use Rule"を公布 した。それによれば、この化合物は潜在的神経毒、突然 変異誘発物質及び吸入毒として分類されている。この分 類は消費者用製品としての2.4-ペンタンジオンの使 用を本質的に禁止するものである。2、4ーペンタンジ オンの代替物として他の無毒性βージケトンを使用し得 る。からる代替物の代表的な例は2,2,6,6-テト ラメチルー3,5-ヘプタンジオン、1,1,1-トリ フルオルー2, 4ーペンタンジオン、1-フェニルー 1,3-ブタンジオン、2,4-ヘキサンジオン及び 5、7-ノナンジオンを包含する。しかしながら、これ らの化合物はRTVシーラントの製造に必要な商業的生 産量で入手し得ないものであるか又はシーラント組成物 におけるこれらの化合物の使用はシーラント組成物をと てつもなく高価なものにするであろう。

【0006】本発明がなされる以前から、カルボン酸の 種々の金属塩をアルコキシ官能性RTVシリコーンゴム 組成物用の縮合触媒として使用し得ることは周知であっ た。米国特許第4,593,085号、同第4,67 0,532号、同第4,755,578号、同第4,8 95,918号、同第4,505,209号、同第4, 563,498号、同第4,593,085号、同第 4, 483, 973号、同第4, 528, 353号、同 第4,515,932号及び同第4,528,324号 明細鸖には単一のジアルキル錫ジカルボキシレートをア ルコキシ官能性一液型RTV組成物用の縮合硬化触媒と して使用することが開示されている。これらの特許文献 に開示されている硬化系においては、ジブチル錫ジアセ テートが特に好ましい。しかしながら、従来、単一のア ルキル錫ジカルボキシレート化合物を縮合硬化触媒とし ・て使用することによって、長い工作時間、速やかな性質 の発現、強靱なエラストマー特性、プライマーなしでの 40 すぐれた接着性及び半透明無色の外観を同時に達成する

(式中、各R及びR¹ は独立的に炭素数1-15個の一価炭化水素基であり、R¹ はアルキル基、アルキルエーテル基、アルキルケトン基及びアルキルシアノ基からなる群から選んだ炭素数1-8個の一価有機基又は炭素数7-13個のアラルキル基のいずれかであり、nは約50ないし約2500の範囲の整数であり、そしてaは0 50

ことは不可能であった。

[0007]

【発明の概要】本発明はアルコキシシリコーンシーラント組成物に基づくかつ延長された工作時間をもつ室温硬化性シリコーン組成物に関する。特に本発明は、速やかに強靱なエラストマーに硬化し、プライマーなしですぐれた接着性を有し、しかもシーラントの施用中その使用者に延長された工作時間を提供する一液型、無色半透明の、アルコキシ硬化性室温硬化性(RTV)シリコーン(以下RTVと略称する)の発見に基づくものである。用語"延長された工作時間"とはオープンタイム又は作業時間を意味するものである。かゝるRTVシーラントはつぎの成分:

6

(a) ポリアルコキシシラン末端ジオルガノシリコーン 重合体;

- (b) 補強用ヒュームドシリカ充填剤;
- (c) ポリジメチルシロキサン (PDMS) 可塑剤油;
- (d) アルコキシシラン架橋剤;
- (e) 接着促進用オルガノ官能性アルコキシシラン;及 び

(f) R, Sn (ジカルボキシレート) 錯体の群から選んだ2種類の錫縮合触媒の共働的組み合わせ;を含有してなる。これら2種の触媒の共働的組み合わせは好ましくは2種の錫化合物の1:1モル比で使用される。より好ましくは、2種の錫化合物はジブチル錫ジアセテート及びジブチル錫ジラウレートである。錫縮合触媒のR基は炭素数1-12個のアルキル基から選定される。

【0008】本発明はアルコキシ硬化性室温硬化性シリコーン組成物の縮合硬化用の(C,H,)、Sn(O、30 CCH,)(O,C(CH,)、CH,)からなる触媒を提供する。本発明はさらにアルコキシ硬化性室温硬化性シリコーン組成物の縮合硬化用のジブチル錫ジアセテート及びジブチル錫ジラウレートの混合物からなる二成分触媒系及びさらにジブチル錫ジアセテート及びジブチル錫ジラウレートがほぼ等モル量で存在する触媒系を提供する。本発明は該二成分触媒の代替物としての単一の縮合硬化触媒を提供する。

【0009】縮合硬化触媒系を提供した上で、本発明は さらにつぎの成分:

40 (a) 次式:

又は1である)をもつポリアルコキシ末端ポリジオルガ ムシロキサン100重量部;

(b) 重合体(a) 100重量部当たり約5ないし約2 5重量部の補強用ヒュームドシリカ又は熱分解法シリカ 充填剤:

- (g) 重合体 (a) 100重量部当たり約0.5ないし

約8.0重量部の安定化用ジシラザン又はポリシラザン ヒドロキシ掃去剤:

(h) 重合体(a) 100重量部当たり約0.10ない

【0011】 (式中、R'*及びR''は炭素数1-8個の 一価炭化水素基であり、R''及びR''は炭素数2-12 個の二価炭化水素基であり、R'は水素及び炭素数1-8個の一価炭化水素基からなる群から選んだ原子又は 基、好ましくは水素であり、そしてりは1-3である) をもつエポキシシラン接着促進剤:

(j) ジブチル錫ジアセテート及びジブチル錫ジラウレ ートのほぼ等モル量の混合物からなる二成分縮合硬化型 触媒系(たゞし該ジブチル錫ジアセテート及びジブチル

(式中、各R及びR'は独立的に炭素数1-15個の一 価炭化水素基であり、R' はアルキル基、アルキルエー テル基、アルキルケトン基及びアルキルシアノ基からな る群から選んだ炭素数1-8個の一価有機基又は炭素数 7-13個のアラルキル基のいずれかであり、nは約5 0ないし約2500の範囲の整数であり、そしてaは0 又は1である)をもつポリアルコキシ末端ポリジオルガ ノシロキサン100重量部;

(b) 重合体(a) 100重量部当たり約5ないし約2 5 重量部の補強用ヒュームドシリカ又は熱分解法シリカ 充填剤:

(c) 重合体(a) 100重量部当たり0重量部よりも 僅かに多い量ないし約2重量部までの量の式:

$$R^{4}$$
; (R³ O) a_{-1} -S 1-R⁶ CN

(式中、各R'及びR'は独立的に炭素数1-18個の 一価炭化水素基であり、R⁵ は炭素数2-12個の二価 炭化水素基であり、そして t は0-3の範囲である)を もつシアノ官能性ポリアルコキシシラン加工助剤;

(d) 重合体(a) 100重量部当たり0重量部よりも 僅かに多い量ないし約50重量部までの量の、25℃で 10-5.000センチポイズの粘度をもちかつ末端停 止基の有機基が1ないし約8個の炭素原子をもつ一価炭 化水素基であるトリオルガノシリル末端ジオルガノポリ シロキサン;

(e) 重合体(a) 100重量部当たり0重量部よりも 僅かに多い鼠ないし約25重鼠部までの鼠の、つぎの単 10 錫ジラウレートは、組成物中に存在するジブチル錫ジア セテート対ジプチル錫ジラウレートのモル比が1又はそ れ以下である条件で重合体(a)100重量部当たりそ れぞれ約0.12ないし約0.23重量部及び約0.2 6ないし約0.75重量部の範囲の量で存在するものと する)を含有してなる室温硬化性アルコキシ硬化性シリ コーン組成物を提供する。

【0012】本発明はまた、つぎの成分:

し約1.0重量部の式:

[0010]

(i) モノオルガノシロキシ単位約1ないし約80モル

(ii) トリオルガノシロキシ単位約0.55ないし約5 0 モル%:

(iii)ジオルガノシロキシ単位約1ないし約80モル %:及び

(iv) シロキシ単位 0 ないし約 2 5 モル%; から本質的 30 になりそのオルガノ基が1-10個の炭素原子をもつー 価炭化水素基であるMDTシラノール油;

(f) 重合体(a) 100重量部当たり0重量部よりも 僅かに多い量ないし約5重量部までの量の、式:

 $(R'O) \leftarrow -SiR'$

(式中、R' はアルキル基、アルキルエーテル基、アル キルケトン基及びアルキルシアノ基からなる群から選ん だ炭素数1-8個の一価有機基又は炭素数7-13個の アラルキル基のいずれかであり、R¹ は炭素数1-15 個の一価炭化水素基であり、そしてaは0又は1であ

る)をもつポリアルコキシシラン架橋剤; (g) 重合体 (a) 100重量部当たり約0.5ないし約8.0重量 部の安定化用ジシラザン又はポリシラザンヒドロキシ掃

(h) 重合体 (a) 100重量部当たり約0.10ない し約1.0重量部の式:

[0013] [化4]

【0014】 (式中、R''及びR''は炭素数1-8個の 一価炭化水素基であり、R''及びR''は炭素数2-12 個の二価炭化水素基であり、R14は水素及び炭素数1-8個の一価炭化水素基からなる群から選んだ原子又は 基、好ましくは水素であり、そしてりは1-3である) をもつエポキシシラン接着促進剤:

(i) 重合体(a) 100重量部当たり0重量部よりも 僅かに多い量ないし約3.0重量部の量の、式: (C, N, O,) G,

[式中、置換基 G はそれぞれイソシアヌレート核の窒素 原子に結合されておりそして G は式:

(式中、R''は炭素数1-8個の一価炭化水素基又はシ アノアルキル基であり、R'*は炭素数1-8個の一価炭 化水素基又はシアノアルキル基であり、そしてR¹¹はア ルキレン、アルキレンアリーレン、シクロアルキレン、 ハロゲン化アルキレン、ハロゲン化アルキレンアリーレ ン及びハロゲン化シクロアルキレン基からなる群から選 んだ二価炭化水素基であり、そして u は 0 - 3 である) をもつ]をもつポリアルコキシシリルアルキルイソシア ヌレート;及び

(j) ジブチル錫ジアセテート及びジブチル錫ジラウレ ートのほぼ等モル量の混合物からなる二成分縮合硬化型 触媒系(たゞし該ジブチル錫ジアセテート及びジブチル 錫ジラウレートは、組成物中に存在するジブチル錫ジア セテート対ジプチル錫ジラウレートのモル比が1又はそ

$$R^{2}$$
 , R_{2} , R^{2} , R^{2

(式中、各R及びR'は独立的に炭素数1-15個の一 価炭化水素基であり、R' はアルキル基、アルキルエー テル基、アルキルケトン基及びアルキルシアノ基からな 40 る群から選んだ炭素数1-8個の一価有機基又は炭素数 7-13個のアラルキル基のいずれかであり、nは約5 0ないし約2500の範囲の整数であり、そしてaは0 又は1である)をもつポリアルコキシ末端ポリジオルガ ノシロキサン100重量部。重合体(a)の粘度は25 ℃で約100ないし約500、000センチポイズ、よ り好ましくは約5、000ないし約300、000セン チポイズ、もっとも好ましくは約20、000ないし約 200,000センチポイズの範囲である。上記の式及 び下付き文字"a"によって示されるごとく、重合体

れ以下である条件で重合体 (a) 100重量部当たりそ れぞれ約0.12ないし約0.23重量部及び約0.2 6ないし約0.75重量部の範囲の量で存在するものと 10 する)から本質的になる特定の室温硬化性アルコキシ硬 化性シリコーン組成物を提供する。

[0015]

【発明の詳細な開示】今般、本発明者は、長い工作時 間、強靱なエラストマー性能の速やかな発現、及びプラ イマーなしでのすぐれた接着性を同時に有する無色かつ 半透明のアルコキシ官能性RTVシリコーンシーラント を、2種類のジアルキル錫ジカルボキシレート縮合硬化 触媒の共働的組み合わせを使用することによって、ポリ アルコキシ官能性ポリジオルガノシロキサンから製造し 20 得ることを知見した。

【0016】本発明は、長い工作時間、エラストマー性 能の速やかな発現、プライマーなしでのすぐれた接着性 及び着色のない、すなわち無色の半透明性を一液型アル コキシ官能性RTVシリコーン組成物に同時に保有せし め得る2種類のジアルキル錫ジカルボキシレート縮合硬 化触媒を含んでなる縮合硬化触媒系を提供するものであ る。さらに本発明は、長い工作時間、エラストマー性能 の速やかな発現、プライマーなしでのすぐれた接着性及 び着色のない半透明性を示す一波型アルコキシ官能性R TV組成物を提供するものである。

【0017】本発明のアルコキシ官能性RTVシーラン トは、つぎの成分を混合することによって得られる。 (a) 次式:

(a) の末端ケイ素原子は少なくとも2個のアルコキシ 基をもたなければならず、また3個のアルコキシ基をも つことができる。

(b) 重合体(a) 100重量部当たり約5ないし約2 5重量部、好ましくは約9ないし約22重量部、もっと も好ましくは約15ないし約19重量部の補強用ヒュー ムドシリカ又は熱分解法シリカ充填剤。

(c) 随意成分として、重合体(a) 100重量部当た り0重量部よりも僅かに多い量ないし約2.0重量部の **量、好ましくは約0.50ないし約1.50重量部、も** っとも好ましくは約0.80ないし約1.20重量部 の、式:

50

 R^{4} , | (R³ O) ₃₋₁ -S 1-R⁵ CN

(式中、各R¹ 及びR¹ は独立的に炭素数1-18個の一価炭化水素基であり、R¹ は炭素数2-12個の二価炭化水素基であり、そしてtは0-3の範囲である)をもつシアノ官能基含有ポリアルコキシシラン加工助剤。この助剤は押出速度及びチキソトロピーを改善する効果を示す。

【0018】シアノ官能基含有ポリアルコキシシラン加 10 工助剤(c)の式において、R'及びR'はメチル、エ チル、プロピル基等のようなアルキル基;ビニル、アリ ル基等のようなアルケニル基;シクロヘキシル、シクロ ヘプチル基等のようなシクロアルキル基;メチルフェニ ル、エチルフェニル、プロピルフェニル、イソプロピル フェニル基等のような単環アリール基;及び非限定的一 例が1,1,1ートリフルオルプロピル基であるフッ素 置換フルオルアルキル基;であり得る。R'及びR'は 好ましくはメチル及びエチル基、もっとも好ましくはメ チル基である。R'は好ましくは炭素数2-12個、も っとも好ましくは2-8個をもつアルキレン又はアリー レン置換二価炭化水素基である。

【0019】もっとも好ましいシアノ官能性ポリアルコキシシランは2-シアノエチルトリメトキシシランである;その他の好ましい化合物はつぎのものを包含する。3-(シアノエトキシ)-3-メチルブテニルトリメトキシシラン;2-シアノエチルメチルジメトキシシラン;2-シアノエチルトリエトキシシラン;2-シアノエチルトリエトキシシラン;3-シアノプロピルトリエトキシシ 30ラン;1-シアノエチルトリス(メトキシエトキシ)シラン;

(d)随意に、可塑剤として、重合体(a) 100重量 部当たり0重量部よりも僅かに多い量ないし約50重量部までの量、より好ましくは約10ないし約30重量部、もっとも好ましくは約15ないし約25重量部の、25℃で10-5000センチポイズの粘度をもち、その末端基の有機基が好ましくは1個ないし約8個の炭素原子をもつ一価炭化水素基であるトリオルガノシリル末端ジオルガノポリシロキサン。かゝる可塑剤はシラノー40ル基を含まないか又は本質的に含まないことが好ましいが、約500ppmまでの量のシラノール基は存在してもよい。さらに、上記した有機基はメチル基であることが好ましく、また粘度は好ましくは15-1000セン

チポイズの範囲、もっとも好ましくは約20ないし約2 00センチポイズの範囲である。

- (e) 随意成分として、重合体(a) 100重量部当たり0重量部よりも僅かに多い量ないし約25重量部までの量、より好ましくは約5ないし約15重量部、もっとも好ましくは約7ないし約13重量部の量の、つぎの単位。
- (i) モノオルガノシロキシ単位約1ないし約80モル%、好ましくは約10ないし約70モル%、もっとも好ましくは約20ないし約60モル%:
- (ii) トリオルガノシロキシ単位約0.55ないし約50モル%、より好ましくは約5ないし約40モル%、もっとも好ましくは約10ないし約30モル%:
- (iii)ジオルガノシロキシ単位約1ないし約80モル%、より好ましくは約10ないし約70モル%、もっとも好ましくは約20ないし約60モル%;及び
- (iv) シロキシ単位 0 ないし約 2 5 モル%、好ましくは 0 ないし約 5 モル%、もっとも好ましくは 0 モル%; を 含んでなる M D T シラノール油。この M D T シラノール油の有機基は 1-1 0 個、好ましくは 1 ないし約 5 個、より好ましくは 1 ないし約 3 個、もっとも好ましくは 1 個の炭素原子をもつ一価炭化水素基である。
- (f) 随意成分として、重合体 (a) 100 重量部当たり0 重量部よりも僅かに多い量ないし約5 重量部までの量、好ましくは約0. 5 ないし約3. 5 重量部、もっとも好ましくは約1. 0 ないし約2. 5 重量部の量の、オ・

 $(R^1 O) \longrightarrow -S i R^2$

(式中、R'、R'及びaは前記の意義を有する)をも つポリアルコキシシラン架橋剤。

- (g) 重合体(a) 100重量部当たり約0.5ないし約8.0重量部、好ましくは約1.0ないし約6.0重量部、もっとも好ましくは約2.0ないし約4.0重量部の量の、Dziarkの米国特許第4.417,042号明細書に開示されるごとき安定化用ジシラザン又はポリシラザンヒドロキシ掃去剤。好ましいヒドロキシ掃去剤はヘキサメチルジシラザンである。
- (h) 重合体(a) 100重量部当たり約0.10ないし約1.0重量部、より好ましくは約0.2ないし約0.8重量部、もっとも好ましくは約0.3ないし約0.6重量部の量の、式:

[0020]

【化5】

$$(R^{10}O)_{3-b} - S_{i} - R^{12}OR^{13} - C_{H} - C_{H}$$

13

【0021】(式中、R''及びR''は炭素数1-8個の一価炭化水素基であり、R''及びR''は炭素数2-12個の二価炭化水素基、たとえばアルキレン、アリーレン及びアルキルアリーレン基でありかつ非置換でも又は種々の置換基、たとえばハロゲン、エーテル基、エステル基及び他の炭化水素基で置換されていてもよいものとし、R''は水素及び炭素数1-8個の一価炭化水素をからなる群から選んだ原子又は基、好ましくは水素であり、そしてりは1-3である)をもつエポキシシラン接着促進剤。上記の式によって規定される適当な接着促進剤はLucasの米国特許第4、483、973号明細書に開示されており、特定の好ましい化合物はつぎのものを包含する。

【0022】 r-dリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン; r-dリシドキシプロピルトリエトキシシラン; r-dリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン; r-dリシドキシエチルトリメトキシシラン; エポキシーシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン。 もっとも好ましい化合物はr-dリシドキシプロピルトリメトキシシランである。

(i) 随意成分として、重合体(a) 100重量部当たり0重量部よりも僅かに多い量ないし約3.0重量部の量、好ましくは約0.3ないし約1.5重量部、もっとも好ましくは約0.5ないし約1.0重量部の量の、式:

(C, N, O,) G,

[式中、置換基Gはそれぞれイソシアヌレート核の窒素 原子に結合されておりそしてGは式:

$$(R^{15}O)_{3-1} - S i - R^{17} - R^{16}$$

(式中、R'は炭素数1-8個の一価炭化水素基又はシアノアルキル基であり、R'は炭素数1-8個の一価炭化水素基又はシアノアルキル基であり、そしてR''はアルキレン、アルキレンアリーレン、シクロアルキレン、ハロゲン化アルキレン、ハロゲン化アルキレン、ハロゲン化アルキレンとリーレン及びハロゲン化シクロアルキレン基からなる群から選んだ二価炭化水素基であり、そして u は 0-3 である)をもつ」をもつポリアルコキシシリルアルキルイソシアはフレート。上記の式によって規定される化合物の例はつぎのものを包含する。

【0023】1、3、5-トリス(メチルジメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート:1、3、5-トリス(メチルジエトキシシリルプロピル)イソシアヌレート:1、3、5-トリス(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート:1、3、5-トリス(トリメトキシシリルエチル)イソシアヌレート。もっとも好ましい化合物は1、3、5-トリス(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレートである。

(j) ジブチル錫ジアセテート及びジブチル錫ジラウレ ートのほぼ等モル割合の混合物からなる二成分縮合硬化 触媒系。たゞし、このモル比が正確に等モル割合でない 場合にはジブチル錫ジラウレートが過剰に存在するもの とし、ジブチル錫ジアセテートは重合体(a)100重 量部当たり約0.12ないし約0.23重量部、好まし くは約0.13ないし約0.20重量部、もっとも好ま しくは約0.14ないし約0.16重量部の範囲の量で 存在し、一方ジブチル錫ジラウレートは重合体(a) 1 00重量部当たり約0.26ないし約0.75重量部、 好ましくは約0.28ないし約0.50重量部、もっと も好ましくは約0.29ないし約0.31重量部の範囲 の量で存在する。両方の錫化合物を別々にRTV組成物 に添加することができるが、これら2種の触媒の好まし い添加法はそれらを一緒に混合し、所望ならば適宜の予 備反応又はエステル交換反応を生起させるための時間を 与え、ついでこの混合物をRTV組成物に添加する方法 である。

【0024】本明細書において引用したすべての米国特 20 許明細書の記載を本明細書中に組み入れる。組成物の説明において用語"随意に"又は"随意成分"を使用した場合、当該随意成分の濃度水準は0から特定した所望の濃度水準まで変動し得る。また、用語"0重量部よりも僅かに多い量"とは測定可能な0でない量を意味するものである。

[0025]

【実施例の記載】

実施例1

30mmのウェルナー・プライデラー二軸スクリュー押 出機及びRTV組成物を使用して組成物 "A"をつぎの ごとく製造した。

- (a) 125, 000 c p s の粘度をもつ α , ω メチルジメトキシ末端ポリジメチルシロキサン重合体 66 重量部:
- (b) オクタメチルシクロテトラシロキサンで予備処理 した補強用ヒュームドシリカ充填剤11重最部;
- (c)シアノエチルトリメトキシシラン加工助剤 0.7 重量部:
- (d) 100cpsの粘度をもつα, ω-トリメチルシ リル末端ポリジメチルシロキサン油13重量部;
- (e) 50cpsの粘度をもつMDTシラノール油5重量部:
- (f) メチルトリメトキシシラン架橋剤1.5重量部;
- (g) ヘキサメチルジシラザン2 重量部;
- (h) $\gamma 0$ リシドキシプロピルトリメトキシシラン接着促進剤 0.25 重量部;
- (i) 1, 3, 5-トリス(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート 0. 5 重量部;及び
- (j) ジブチル錫ジアセテート縮合硬化触媒 0. 10重 50 量部。

【0026】ウェルナー・プライデラー押出機による混合工程:押出機のすべての部分を75℃に加熱した。この押出機上のバレル1に125,000cpsの粘度をもつα,ωーメチルジメトキシ末端ポリジメチルシロキサン重合体及びオクタメチルシクロテトラシロキサンで予備処理した補強用ヒュームドシリカ充填剤を連続的に計量送入した。押出機のバレル3にはヘキサメチルジシラザン、メチルトリメトキシシラン架橋剤、シアノエチルトリメトキシシラン、及び1,3,5ートリス(トリリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレートからなるシラン予備配合物を連続的に計量送入した。押出機のバレ

1.5

ル6には100cpsの粘度をもつ α , ω ートリメチルシリル末端ポリジメチルシロキサン油及び50cpsの粘度をもつMDTシラノール油からなる第二の予備配合物を連続的に計量送入した。押出機のパレル13には100cpsの粘度をもつ α , ω ートリメチルシリル末端ポリジメチルシロキサン油及びジブチル錫ジアセテートの予備配合物を連続的に計量送入した。この押出機中でRTVシーラント組成物を40ポンド/時の速度で製造した。

10 【0027】比較の目的で、すでに述べた方法を使用して、たゞしジプチル錫ジアセテートの濃度を変えて別のRTVシーラント組成物を製造した。

RTV組成物

A B C D E ジブチル錫ジアセテート (重量部)

RTV組成物A-Fについて触媒濃度による性質の変動 20 を測定して、どの濃度のジブチル錫ジアセテートが所望 の工作時間及び硬化性能パラメーターをもつRTVシー

20 ラントを与えるかを判定するためにつぎの試験を行った。

[0028]

試	<u> </u>	最低要求值
工作時間'	•	10分
WPSTM	E-2ジュロメーター、ショアA	1 5
WPSTM	E-1破断点引張強さ	175ps
WPSTM	E-1破断点伸び	400%
WPSTM	C-628剥離接着強さ	
ガラス	p p i	1 5
	凝集破壞%	9 0
裸アルミニ	.фA ppi	1 5
	凝集破壞%	9 0
PVCプラ	ズチック ppi	1 5
	凝集破壊%	9 0

すべての試験片は72°F,相対湿度50%の条件で3日間硬化した。結果を表1に示す。

【0029】'工作時間試験法

RTVの巾1/2インチ×厚さ1/4インチ×長さ8インチのビードを、開口部1/8インチのプラスチックノズルを取り付けた72°F、相対湿度50%に暴解され40でいる6オンスの登録商標"セムコ(Semco)"管型手動コーキングガンを使用して正方形の厚紙上に押出した。ついで、これらのRTVビードを2分間隔でステンレス鋼製スパチュラを用いて手で加工処理した。工作時間又は"スキンオーバー"時間はRTVの表面が平滑のままでスパチュラと接触した結果として欠陥をもたない状態を保持している最大の時間間隔として定義され

RTV組成物

G

【0030】表1は、10分を超える工作時間と最低限の硬化後の物理的性質の発現との組み合わせはジプチル 錫ジアセテートを唯一の縮合硬化触媒として使用した場

合には達成し得ないことを示している。

40 実施例2

実施例1におけると同様にウェルナー・プライデラーニ 軸スクリュー押出機を使用して、たゞしジブチル錫ジア セテート触媒の代わりにジブチル錫ジラウレート触媒を 使用してRTV組成物を製造した。すべての他の成分の 適度は実施例1と同一とした。

[0031]

ジブチル錫ジラウレート(重風部)

0.20

0.25

I J K F

組成物G-Kはいずれも72°F及び相対湿度50%の条件で48時間暴露した後に硬化しなかった。ジブチル錫ジラウレートは組成物A、成分(a)-(i)によって表されるRTV組成物に対しては満足な縮合硬化触媒ではない。

【0032】 実施例3

実施例1におけると同様にウェルナー・プライデラーニ

RTV組成物	DBTDA	DBTDL (重量部)
L	0.02	0.200
M	0.04	0.200
N	0 06	0.200
0	0.08	0.200
P	0.10	0.200
Q	0.12	0.200
R	0.14	0.200
S	0.16	0.200
Т	0.10	0.100
U	0.10	0.125
V	0.10	0.150
W	0.10	0 . 1 7 5
X	0.10	0.200
Y	0.10	0. 225
Z	0.10	0.250

試験は、すでに述べたように、組成物 L ないし Z についてこれら 2 種の触媒のどの組み合わせが 1 0 分を超える工作時間及び所要の硬化性能パラメーターをもつシーラントを与えるかを判断するために行った。結果を表 2 に示す。表 2 は、10分を超える工作時間及び同時に求められている硬化性能を得るためには、この R T V 組成物に配合される量の組み合わせ触媒系は重合体(a)100重量部当たり約0.08ないし約0.14重量部の範囲の最のジブチル錫ジアセテート及び重合体(a)100重量部当たり少なくとも0.175重量部の量のジブチル錫ジラウレートを含まなければならないことを示している。

【0034】 実施例4

本実施例はジブチル錫の混合ジカルボキシレート塩の製造を例示するものである。ジブチル錫ジアセテート351g及びジブチル錫ジラウレート632gを攪拌機及び窒素パージ手段を備えた適当な反応器に装入した。この反応混合物を75℃に加熱しかつ15時間混合した。得られる反応混合物を25℃まで冷却して最終生成物を得た。この生成物はSn''' 核磁気共鳴スペクトル分析によって95%純度の(C.H.).Sn(O.CCH.)(〇.C(CH.)..CH.)であることが確認された。

【0035】<u>実施例5</u>

[0036] 実施例6

基剤組成物Aを使用し、成分(j)としてジブチル錫ジアセテート触媒の代わりにジブチル錫ジアセテート0.1重量部及びジブチル錫ビス(2-エチルヘキソエート)0.2重量部を使用してRTV組成物を製造した。この組成物は72°Fで相対湿度50%の条件下に48時間暴露した後に硬化しなかった。

[0037] 実施例7

基剤組成物Aを使用し、成分(j)としてジブチル錫ジ 50 アセテート触媒の代わりにジブチル錫ジアセテート().

0. 3 0 0. 3 5 0. 4 0

0.20

軸スクリュー押出機を使用して、たゞし成分(j)としてジブチル錫ジアセテート触媒の代わりにジブチル錫ジアセテート(DBTDA)/ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)触媒の組み合わせを使用してRTV組成物を製造した。すべての他の成分の濃度は実施例1と同

18

10 -とした。

1 重量部及びジブチル錫ジネオデカノエート0.2 重量部を使用してRTV組成物を製造した。この組成物は72°Fで相対湿度50%の条件下に48時間暴露した後

に硬化しなかった。 【0038】 .

#	1	+ 1 5	<i>t</i> el 1	ΔÞ	т 77	組成物	
╼	1	丰加	491III	(1) K	1 /	#H DX 491	

表上 美施例1のド	1 V #1	L DX 101						
		Α	E	3 .	С	D	E	F
工作時間 (分)		30	2	0	10	7	5 -	2
ショアA		< 5	<	5	8	16	19	2 2
引張強さ、psi		< 50	<5	0	125	178	210	2 2 5
伸び、%		<100	<10	0	345	475	505	530
剥離接着強さ							•	
ガラス		0/0	0/	0 1	5/25	19/50	28/75	32/100
アルミニウム		0/0	0/	0 1	3/0	18/25	25/50	29/75
PVC プラスチック		0/0	0/	0 1	7/50	19/50	29/75	35/100
表2 実施例3のR	R T V 紅	1成物						
•	L	M	Ν	0	P	Q	R	S
工作時間(分)	NC'	N C	30	2 5	20	15	10	5
ショアA	N C	ΝС	5	20	20	20	2 2	23
引張強さ、psi	NC	N C	80	180	261	209	2 4 5	235
伸び、%	N C	N C	210	506	504	496	515	5 2 3
剥離接着強さ								
ガラス	ΝС	N C	17/25	25/100	24/10	0 28/100	31/100	33/100
アルミニウム	N C	N C	0/0	21/100	25/10	0 22/90	30/90	33/100
PVC プラスチック	N C	N C	15/25	27/100	24/10	0 26/100	35/100	39/100
NC=硬化せず					•			
表2 実施例3のF	R T V #	成物	(続き	き)				
	T	U	7	V	W	X	Y	Z
工作時間(分)	NC'	N	C >3	0	20	20	20	20
ショアA	N C	'N	C 1	0	18	2 1	20	2 1
引張強さ、psi	NC	Ν	C 10	5	217	275	242	237
伸び、%	NC	Ν	C 24	5	493	5 2 1	501	497
剥離接着強さ			•					
ガラス	NC	Ν	C 15/	50 2	1/100	29/100	27/100	23/100
アルミニウム	NC	Ν	C 13/	0 18	8/90	25/90	21/100	29/90
PVC プラスチック	N C	Ν	C 15/	25 2	4/100	31/100	29/100	28/90
'NC=硬化せず								

表3 実施例4のRTV組成物

	(C, H	,) , S n	(Oı Ö	(CH,)	(O: C	(CH:)
	CH;)の濃度、	重量部/	重合体(a) 10 (重量部
	0.20	0.22	0.24	0.26	0.28	0.30
工作時間(分)	NC,	N C	NC	30	2 5	20
ショアA	NC	NC	NC	9	19	2 1
引張強さ、psi	N C	N C	NC	117	195	217
伸び、%	NC	NC	N C	304	495	517
剥離接着強さ						
ガラス	NC	NC	ΝС	15/0	21/100	25/100
アルミニウム	NC	NC	NC	0/0	21/90	23/90
PVC プラスチック	NC	N C	NC	19/25	27/100	31/100
NC=硬化せず						

表3 実施例4のRTV組成物 (続き)

(C, H,), Sn (O, CCH,) (O, C (CH,)

	CH.)	の濃度、	重量部/重	<u>合体 (a)</u>	100重量部
	0.32	0.34	0.36	0.38	0.40
工作時間(分)	1 5	10	10	5	2
ショアA	2 3	25	26	2 4	2.7
引張強さ、psi	241	247	231	249	243
伸び、%	495	5 2 9	.510	537	541
剥離接着強さ			•		
ガラス	31/100	35/100	39/100	42/100	41/100
アルミニウム	34/100	34/100	35/100	36/100	29/90
PVC プラスチック	39/100	41/100	41/100	43/100	40/100

上述したところから明らかなように、ジブチル錫ジアセテート及びジブチル錫ジラウレートからなる又は等モル 鼠のこれら2種の化合物の反応生成物からなる又は混合 カルボキシレート塩ジブチル錫アセテートラウレートか らなる二成分触媒系はアルコキシ硬化性 R T V シリコーン組成物に長い工作時間を与えかつアルコキシ硬化 R T V シリコーンに所望の硬化性能を付与する新規縮合硬化触媒を提供する。